

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B1)

(11)特許番号

特許第3073986号  
(P3073986)

(45)発行日 平成12年8月7日(2000.8.7)

(24)登録日 平成12年6月2日(2000.6.2)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C01B 31/02

識別記号

101

F I

C01B 31/02

101F

請求項の数1(全6頁)

(21)出願番号

特願平11-196674

(22)出願日

平成11年7月9日(1999.7.9)

審査請求日

平成11年7月16日(1999.7.16)

(73)特許権者 591159619

島津メクテム株式会社

滋賀県大津市月輪1丁目8番1号

(72)発明者 中務 栄治

滋賀県大津市月輪一丁目8番1号 島津  
メクテム株式会社内

(74)代理人 100085338

弁理士 赤澤 一博

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 特表 平7-502251 (JP, A)

FULLERENE SCIENCE  
& TECHNOLOGY 4 [1]  
(1996) P49-65

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フラーレン類の製造装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 フラーレン類を精製する精製部を具備して  
なるフラーレン類の製造装置であって、前記精製部が、  
上流側から下流側に向かって順次低くなる温度勾配をつ  
けた複数段の冷却ゾーンを備えるとともに、各冷却ゾー  
ンにそれぞれ捕捉板を配置し、且つ各冷却ゾーン間にノ  
ズル部を設けたものであり、フラーレンガスが上流側か  
ら下流側に向かって各冷却ゾーンを通過する間に、フラ  
ーレンガスをノズル部で順次冷却し、各々の冷却ゾーン  
の捕捉板に対応する昇華温度を有するフラーレン類の成  
分を分離して精製するように構成したことを特徴とする  
フラーレン類の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フラーレン、内包

2

フラーレン(以下、フラーレン類と称する)の製造に適  
したフラーレン類の製造装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 フラーレン類は、C60、C70等の高炭素  
数の炭素同素体である。C60は切頭20面体のサッカ  
ーボール状の格子構造を有するものであり、それよりも高  
次のフラーレン類は球状ではないが、中空構造を有して  
いる。

【0003】 このようなフラーレン類は、炭素を蒸発さ  
せ、しかる後冷却することによって人工的に製造する  
ことができる事が明らかにされており、その大量生成、  
精製の研究も盛んに行われている。

【0004】 具体的な精製装置の一つとしては、フラ  
ーレンガスが上流側から下流側に向かって順次に配置した  
複数段のゾーンを通過するように構成し、各ゾーンに冷

(2)

3

却部を設け、且つ逐次各ゾーンに入る前に炭素蒸気をヒータにより加熱するように構成して、初段のゾーンにフラー<sup>レ</sup>ン原料を加熱、蒸発させて導入することによりその冷却部で所定成分を捕獲し、残りを次段のゾーンに前記よりは低温に加熱、蒸発させて導入することによりその冷却部で前記とは異なる所定成分を捕獲するという具合に、各段のゾーンにそれぞれ固有の成分を分離精製して取り出すことができるようしている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、上述した従来のものには、次のような解決すべき課題がある。

【0006】すなわち、従来の精製装置では、冷却により一旦生成したすす状のフラー<sup>レ</sup>ン原料を、再び各ゾーンごとに加熱、蒸発した上で冷却部において冷却、析出させている。このため、初段においてフラー<sup>レ</sup>ン原料の昇華温度、例えば500～600°C程度にまでフラー<sup>レ</sup>ン原料を加熱する加熱機構が必要となり、次段以降もこれに準じた加熱機構が必要となって、装置が大掛かりなものになるという欠点がある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の問題点を解決するために、本発明は、次のような構成を採用したものである。

【0008】すなわち、本発明は、生成したフラー<sup>レ</sup>ン類を効率良く精製するために、精製部が、上流側から下流側に向かって順次低くなる温度勾配をつけた複数段の冷却ゾーンを備えるとともに、各冷却ゾーンにそれぞれ捕捉板を配置し、且つ各冷却ゾーン間にノズル部を設けたものであり、フラー<sup>レ</sup>ンガスが上流側から下流側に向かって各冷却ゾーンを通過する間に、フラー<sup>レ</sup>ンガスを順次冷却し、各々の冷却ゾーンの捕捉板に対応する昇華温度を有するフラー<sup>レ</sup>ン類の成分を分離して精製するよう構成しているものである。

【0009】このような構成からなる精製部にフラー<sup>レ</sup>ンガスを導入すると、フラー<sup>レ</sup>ンガスは各冷却ゾーン間のノズル部を通過するときに断熱膨脹により冷却されると共に、加速されて次段の冷却ゾーンの捕捉板に衝突する。このとき、捕捉板の温度がフラー<sup>レ</sup>ン類の成分の昇華点よりも低いとその成分は昇華して捕捉板に付着するが、捕捉板の温度がフラー<sup>レ</sup>ン類の成分の昇華点以上であると、その成分はガス状又は再蒸発して通り抜け、下流に位置している当該昇華点よりも低い温度の捕捉板で昇華し、再蒸発することなく捕捉板に付着して捕捉される。したがって、本発明によれば、各捕捉板ごとに固有の成分のみを分離して取り出すことができる。しかも、各冷却ゾーンの温度勾配に沿ってその間に形成したノズル部によりガスを冷却することができるので、簡素な構成で、各冷却ゾーンにおいて期待される成分の析出を効果的に行わせることができる。

## 【0010】

4

【実施例】以下、本発明の一実施例を、図1～図3を参考して説明する。

【0011】この実施例に係るフラー<sup>レ</sup>ンの製造装置は、図1に示すように、フラー<sup>レ</sup>ン類を生成する生成部1と、フラー<sup>レ</sup>ン類を昇華温度の異なる成分ごとに分離して精製する精製部2とを具備してなるものである。

【0012】具体的に説明すると、生成部1は、図1及び図2に示すように、真空容器たるチャンバ11内に一対の電極12、13を配置し、一方の電極12に排気系

路18が構成されている。チャンバ11は、密閉性のもので、中央部に設定したアーク放電領域Sを包囲する位置に断熱材14を配置しており、そのアーク放電領域Sにガスを導入するために一部にガス導入系15を接続している。陰極側の電極12は、先端12a側がグラファイト素材、基端12b側が銅電極素材からなるもので、前記チャンバを貫通して先端12aを前記アーク放電領域Sに位置づけている。この電極12は、軸心位置に前記排気系路18の構成要素として、先端12aに開口する縦孔12cを形成し、その縦孔12cの先端と基端の径が異ならせてあり、その途中に基端側に向けて末広に拡径するノズル部12dを形成したもので、そのノズル部12dよりも基端側の縦孔12c内にチャンバ11外から排気管16が接続してある。一方、陽極側の電極13は、同じく先端13a側がグラファイト素材、基端13b側が銅電極素材からなるもので、前記チャンバ11を貫通して先端13aを前記アーク放電領域Sにおける前記陰極側の電極の先端12aと所定放電隙間dを介して対向する位置に位置づけており、放電を安定させるために先端13aに前記縦孔12aの先端側の径と略同径の縦孔13cが穿孔されている。チャンバ11は、電極12、13の何れに対しても、その貫通部を冷却機構11xによって水冷できる構造になっているが、特に陽極側の電極13はその貫通部を摺動しながら図中矢印Xで示すように軸心方向に進退可能とされていて、アーク放電により先端13aが消費されても、全体を逐次チャンバ11内に挿入することによって陰極側の電極12の先端12aとの間のアーク放電隙間dを一定に保つことができるようされている。そしてこの実施例では、上記両電極12、13に直流電源17を接続して、アーク放電隙間Sの温度が炭素が蒸発する温度、例えば4000°C～6000°C程度となるように通電するようにしている。直流アークの場合、電圧は20～30Vとし、電流は電極直径が10mmの場合で100A以上を流す。

【0013】つまり、この生成部1は、前記ガス導入系15よりHe等のガスg1をチャンバ内に導入し、このガスg1を前記放電隙間dに供給してアークガスとして機能させ、その放電隙間dにおいて図2に示すように陽極側の電極13を構成しているグラファイトを先端13a側から蒸発させた後、その炭素蒸気g2をガスの流れ

50

(3)

5

により一方の電極12の中央に開口させた排気系路18の縦孔12c内に取り込む。そして、ノズル部12dで断熱膨脹させることによって自冷させ、フラーレンガスg3(フラーレンを含むガス)として排気するようにしているものである。ガスg1はヘリウム以外にアルゴン等も使用可能である。

【0014】一方、精製部2は、前記生成部1に接続した排気管16の下流側に配置されているもので、図3に示すように、円筒状のケース21と、このケース21の軸心位置に挿入した水冷パイプ22と、この水冷パイプ22を取り付けて前記ケース21内に収容され該ケース21の長手方向の間欠位置を閉塞する複数枚の円盤状をなす捕捉板23と、ケース21内の空間の一端側と他端側とが千鳥状に連続するように各捕捉板23の一部を切り欠くか又は図のように折曲部23aを形成して対向するケース21の内面との間に形成されたノズル部24とを具備してなるもので、隣接する一対の捕捉板23間の間隙をそれぞれ冷却ゾーンZとなしている。そして、フラーレンガスg3が上流側から下流側に向かって各冷却ゾーンZを通過する間に、各々の冷却ゾーンZの捕捉板23に対応する昇華温度を有するフラーレン類の成分を分離して精製するように、同方向に向かって一定の温度勾配が構成してある。そして、このケース21の下流端をメカニカルブースタポンプ25a及びロータリポンプ25bからなる排気手段25に接続している。

【0015】つまり、この実施例におけるフラーレンの製造装置は、生成部1において生成されたフラーレンガスg3を相状態を変化させることなく排気管16を介して精製部2に導き、この精製部2で連続的にフラーレン類の生成を行い得るようにしているものである。なお、生成部1で発生するフラーレンガスg3は600°C程度であり、この温度を保ってフラーレンガスg3を精製部2に導くため、接続管16及びケース21の上流端側の一部にはガスの温度低下を防止するためのヒータ31が巻き付けてある。また、精製部2の終段位置には水冷パイプ32が巻回しており、この水冷パイプ32によって終段の冷却ゾーンZの温度を室温付近、例えば30°C程度に冷却するようにしている。冷却ゾーンZ間はこの間の温度勾配を等配するような温度差に設定される。また、圧力的には、精製部2の入口圧は10 Torr程度であり、出口圧は0.1 Torr程度である。

【0016】このような生成部1を備えたものであれば、アーク放電によって生じた炭素蒸気は、開放された放電隙間dにおいて周囲から中央に開口する排気系路18の縦孔12cに向かって流れる際に圧縮されるので、蒸気の密度が上昇する。また、放電隙間dに常時ガスが流れ、放電面が清浄に保たれるため、放電の安定化も期待することができる。そして、そのガスg2を排気系路18を構成する縦孔12c内のノズル部12dで断熱膨脹により急冷する過程で、蒸気が過飽和になると共に拡

6

散し、ガス中においてフラーレン類の生成を効果的に促進することができる。特に、本実施例は単に炭素蒸気g2を口径の小さい縦孔12cに収束させるものであり、ジェットのピンチ効果等を利用したものではないため、炭素蒸気g2が過度に昇温することなく、その後のノズル部12dにおけるフラーレン類の生成を促すだけでなく、下流における冷却を効果的に行ってフラーレン類の収率の向上を図ることができる。更に、図1において導入されるガスg1は、以降、キャリアガス、アークガス及びクエンチングガスとして機能するので、これらのガスを別途外部から導入する場合に比べて装置の簡素化、ガス消費量の低減によるコストダウンを図ることができる。

【0017】また、上記の構成からなる精製部2にフラーレンガスg3を導入すると、フラーレンガスg3は各冷却ゾーンZ間のノズル部24を通過するときに断熱膨脹によって冷却されると共に、加速されて次段の冷却ゾーンZの捕捉板23に衝突する。このとき、捕捉板23の温度がフラーレン類の成分の昇華点よりも低いとその成分は昇華して捕捉板23に付着するが、捕捉板23の温度がフラーレン類の成分の昇華点以上であると、その成分はガス状又は再蒸発して通り抜け、下流に位置している当該昇華点よりも低い温度の捕捉板23で昇華し、再蒸発することなくそこに付着したまま捕捉される。したがって、本実施例によれば、各捕捉板23ごとに固有の成分のみを分離して取り出すことができる。具体的には、フラーレンの同素体としてC60、C70以外に、C76、C78、C82、C84、C90、C96…等があり、昇華温度はC60が減圧下で400°C、C70は450°Cという具合に、高次になるほど昇華温度が高くなる。そして、本実施例の精製部では図に例示するようにCz、C9x、C8x、C7x、C70、C60、…という具合に、高次のフラーレンから順次、各冷却ゾーンZの捕捉板23に析出することとなる。しかも、各冷却ゾーンZの温度勾配に沿ってその間に形成したノズル部24によりガスを冷却することができるので、簡素な構成で、各冷却ゾーンZにおいて期待される成分の析出を効果的に行わせることができ。初段近くに析出するCz、及び終段近くに析出するCyは各々フラーレンになり損なった巨大クラスタ、及び微細クラスタ等である。

【0018】更に、上記のように生成部1と精製部2とを接続して構成すれば、生成部1において高温下に生成されたフラーレンガスg3がそのままの形で引き続き精製部2に送られ、冷却による精製に供されるので、途中に無駄な冷却、加熱過程を介在させる必要がなく、空間的、時間的、パワー的、効率的に装置全体の大巾な改善を見込むことができる。

【0019】なお、各部の具体的な構成は、図示実施例のものに限定されるものではない。例えば、陽極側の電極に孔をあけて、金属棒や反応ガス(ハロゲン化物等)

(4)

7

を導入すれば、内包フラーレンを生成することもできる。また、対向電極を面にして走査することで、ナノチューブを電極に垂直に成長させることも期待できる。更に、各冷却ゾーンにスクレーバを設け、捕捉板に付着したフラーレン類を連続的に冷却ゾーンの下方へ収集するように構成することもできる。加えて、精製部は上記以外の構成を採用することもできる。図4(a)、(b)はその一例を模式的な平断面、縦断面として示している。ケース41内は仕切り板42で複数の冷却ゾーンZに仕切られており、各冷却ゾーンZにはそれぞれ捕捉板として機能するスクロール状のガイド板43が配置され、内側にガスの旋回流路44を形成しているとともに、その旋回流路44を流れるガスが中心部に設けた円筒部45を介して上方に抜け、これが仕切り板42の一部に設けたノズル部46を介して次段の冷却ゾーンZの旋回流路44に流出するようになっている。このようになると、各冷却ゾーンZごとの冷却をより的確に行うことができる。

【0020】その他の具体的構成も、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々変形が可能である。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の精製部を備えたフラーレンの製造装置によれば、各冷却ゾーンごとにフラーレン類を分離して取り出すことができ、しかも各冷却ゾーンに沿った所定の温度勾配も捕捉板のノズル部によって簡素に実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示す模式的な断面図。

【図2】図1の生成部を拡大して示す図。

【図3】図1の精製部を拡大して示す図。

【図4】本発明の他の実施例を示す図3に対応した模式

8

的な断面図。

## 【符号の説明】

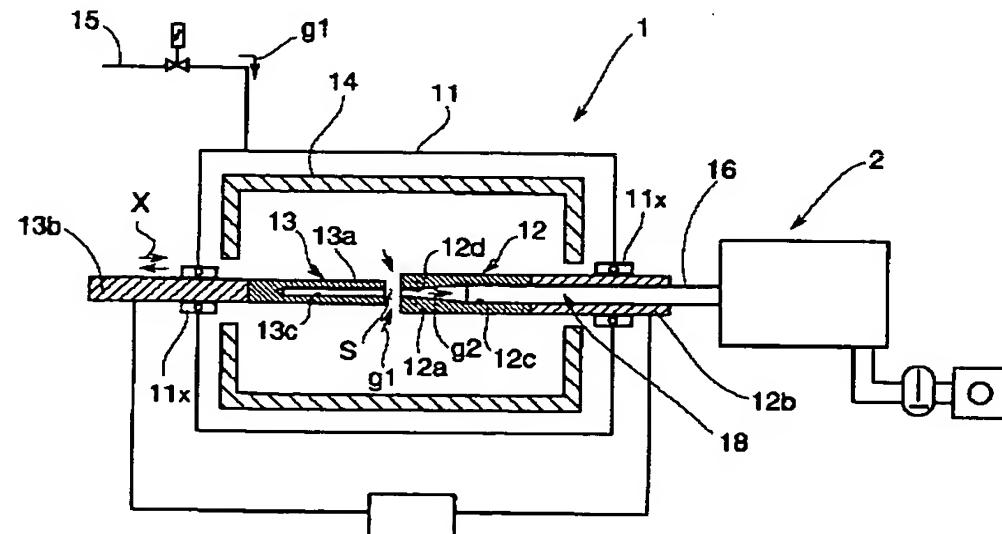
- |        |             |
|--------|-------------|
| 1      | …生成部        |
| 2      | …精製部        |
| 11     | …真空容器(チャンバ) |
| 12, 13 | …電極         |
| 12d    | …ノズル部       |
| 18     | …排気系路       |
| 23     | …冷却ゾーン      |
| 24     | …ノズル部       |
| g1     | …ガス         |
| g2     | …炭素蒸気       |
| g3     | …フラーレンガス    |
| S      | …放電隙間       |
| Z      | …冷却ゾーン      |

## 【要約】

【課題】フラーレン製造に係る収率の向上とコストの削減を図る。

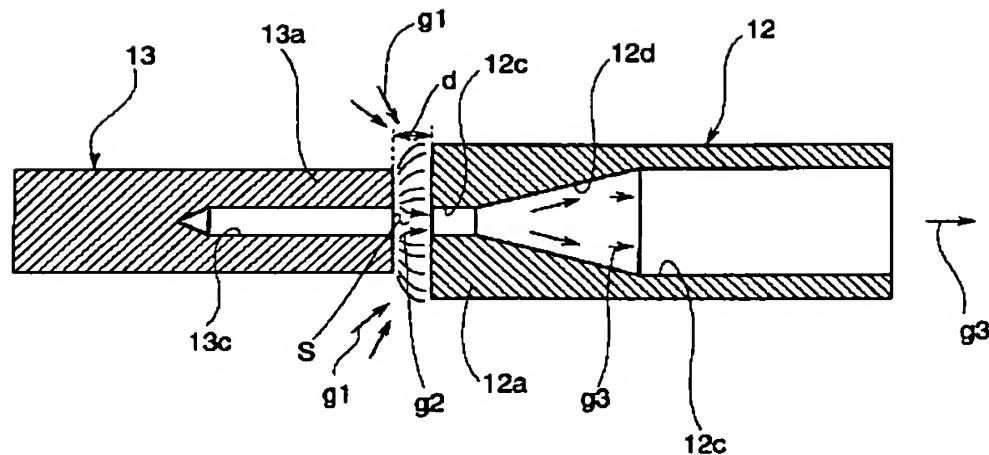
【解決手段】フラーレン類を生成する生成部1を備え、この生成部1を、内部にガスを導入し得るように構成されたチャンバ11と、このチャンバ11内においてアーク放電を生起すべく放電隙間dを介して対向配置された一対の電極12、13と、一方の電極12内に設けられ一端を放電隙間dに臨む位置に開口させるとともに内部に流通ガスを膨脹させるノズル部12dを有した排気系路18とを備えたものとし、ガスg1を放電隙間dに供給してアークガスとして機能させ、その放電隙間dにおいて炭素を蒸発させた後、その炭素蒸気g2を一方の電極12内に設けた排気系路18に取り込んでノズル部12dで膨脹させることにより自冷させ、フラーレンガスg3として排気するように構成した。

【図1】

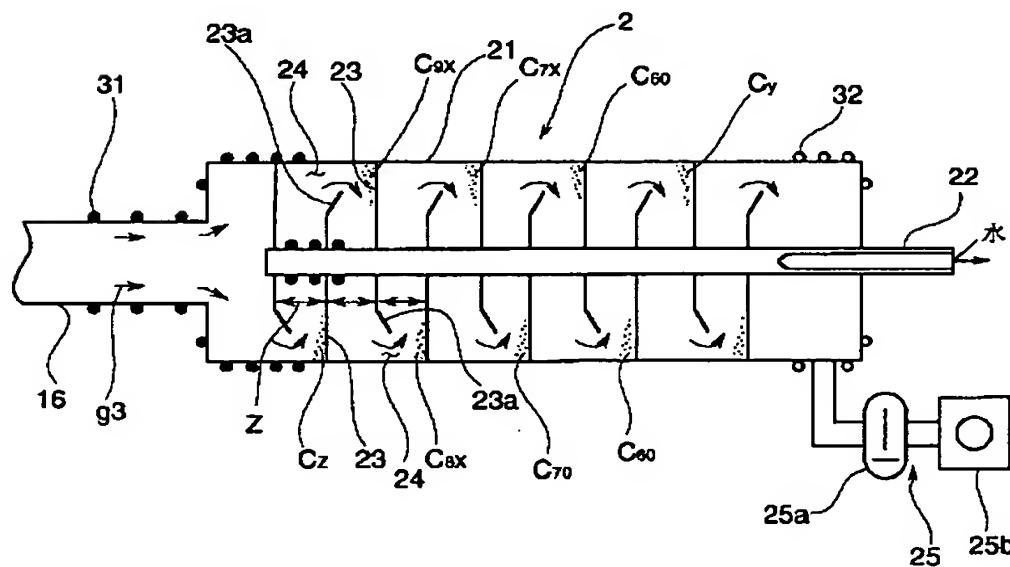


(5)

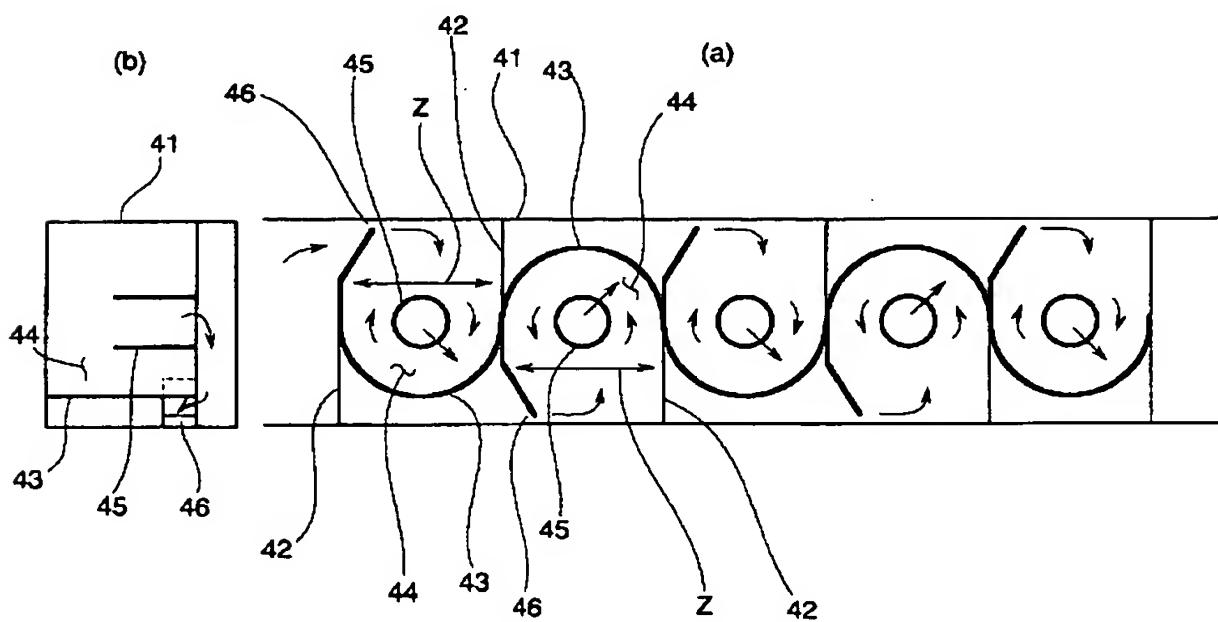
【図2】



【図3】



【図4】



(6)

フロントページの続き

(58) 調査した分野 (Int. Cl. 7, DB名)

C01B 31/02 101

CA (S T N)